

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-302812

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl.

C23C 2/06

C23C 2/02

C23C 2/28

(21)Application number : 10-110999

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 21.04.1998

(72)Inventor : IWASE JIRO

KURODA TORU

KAWANISHI YOSHIHIRO

NAGAKI MIKIHICO

HIRAKAWA YOSHIKO

NAKAMURA TOSHIHIKO

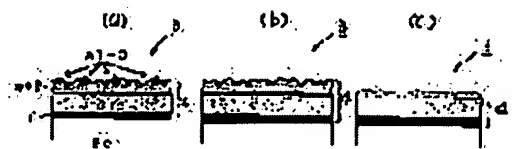
NISHIO KOICHI

## (54) GALVANNEALED STEEL SHEET AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a galvanized steel sheet having press workability and immunity to powdering, which are required of a steel sheet for automobile use, at a low cost.

**SOLUTION:** The galvanized steel sheet is provided with an Fe-Zn alloy plating layer in which the amount of Al-O in the surface layer is regulated to <15% and also the total amount of existing  $\eta$ -phase and  $\zeta$ -phase is regulated to <5 g/m<sup>2</sup>, by bringing a galvanized steel sheet 3 which has an Fe-Zn alloy plating layer 4 having (20 to 90) g/m<sup>2</sup> coating weight per side and 7 to 12% Fe content into contact with an alkali solution of  $\geq$ pH9.0 to regulate the amount of Al-O in the surface layer of the Fe-Zn alloy plating layer to <15% and then bringing this galvanized steel sheet into contact with an acid solution of  $\leq$ pH3.0 to regulate the total amount of  $\eta$ -phase and  $\zeta$ -shape in the surface layer of the Fe-Zn alloy plating layer 4 to <5



g/m2.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3307326

[Date of registration] 17.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

DERWENT-ACC-NO: 2000-042805

DERWENT-WEEK: 200255

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Alloyed galvanized iron sheet for car bodies of motor vehicle - has iron zinc alloy plating layer existing in specific amount of eta and zeta phases

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO METAL IND LTD[SUMQ]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0110999 (April 21, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11302812 A	November 2, 1999	N/A	007	C23C 002/06
JP 3307326 B2	July 24, 2002	N/A	007	C23C 002/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11302812A	N/A	1998JP-0110999	April 21, 1998
JP 3307326B2	N/A	1998JP-0110999	April 21, 1998
JP 3307326B2	Previous Publ.	JP 11302812	N/A

INT-CL (IPC): C23C002/02, C23C002/06 , C23C002/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11302812A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Iron sheet has iron zinc alloy plating layer existing in eta phase and zeta phase of total amount less than 5 g/m<sup>2</sup>. Aluminum oxygen quantity in the surface layer is 15 wt% or less. A zinc oxide layer is formed on the upper surface of iron zinc alloy plating layer. DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the manufacturing method of alloyed galvanized iron sheet.

USE - Used as rust proof steel sheet for car body panels of motor vehicle.

ADVANTAGE - The iron sheet has favorable press forming property, surface slide property and is economical. DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows explanatory drawing of alloyed galvanized iron sheet manufacturing method.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/2

TITLE-TERMS: ALLOY GALVANISE IRON SHEET CAR BODY MOTOR VEHICLE IRON

ZINC ALLOY

PLATE LAYER EXIST SPECIFIC AMOUNT ETA ZETA PHASE

DERWENT-CLASS: M13

CPI-CODES: M13-A;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1520U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-012043

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the surface sliding nature to which existing eta phase and zeta phase are characterized by having the Fe-Zn alloy-plating layer which is less than two 5 g/m in a total amount while the amount of aluminum-O in a surface is less than 15 % of the weight.

[Claim 2] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the surface sliding nature characterized by having a zinc-oxide layer in the upper layer of the Fe-Zn alloy-plating layer concerned while having the Fe-Zn alloy-plating layer whose amount of aluminum-O in a surface is less than 15 % of the weight.

[Claim 3] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which has the Fe-Zn alloy-plating layer whose Fe content the plating coating weight per one side is 20 - 90 g/m<sup>2</sup>, and is 7 - 12 % of the weight pH is 9.0. By making the alkali solution which it is above contact, or carrying out grinding of said Fe-Zn alloy-plating layer with a brush roll The amount of aluminum-O in the surface of said Fe-Zn alloy-plating layer is made into less than 15 % of the weight. Subsequently pH is 3.0. The manufacture approach of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the surface sliding nature characterized by making eta phase and zeta phase in a surface of said Fe-Zn alloy-plating layer into less than two 5 g/m in a total amount by making the acid solution which is the following contact.

[Claim 4] The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which has the Fe-Zn alloy-plating layer whose Fe content the plating coating weight per one side is 20 - 90 g/m<sup>2</sup>, and is 7 - 12 % of the weight pH is 9.0. By making the alkali solution which it is above contact, or carrying out grinding of said Fe-Zn alloy-plating layer with a brush roll The amount of aluminum-O in the surface of said Fe-Zn alloy-plating layer is made into less than 15 % of the weight. Subsequently pH is 3.0. The manufacture approach of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the surface sliding nature characterized by forming a zinc-oxide layer in the surface of said Fe-Zn alloy-plating layer by making the acid solution or oxidizer addition water solution which is the following contact.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in surface sliding nature, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it has the property which was excellent in many, the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet is widely used as various kinds of rust-proofing steel plates. In order to use this alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet as a rust-proofing steel plate for automobile car bodies, while excelling in corrosion resistance and paint compatibility, it is required for the press-forming nature demanded in the production process of an automobile car body to be also excellent.

[0003] However, the conventional alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet has the following problems about press-forming nature as compared with cold rolled sheet steel. That is, in case press forming of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which used cold rolled sheet steel as the base material is carried out, the sliding drag force which joins the sliding surface formed between the Fe-Zn alloy-plating layers and press metal mold which were formed on the surface of the base material is higher than the sliding drag force between the cold rolled sheet steel and press metal mold which are a base material. Therefore, in an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, a steel plate stops being able to flow easily due to the intense part of sliding like a sliding surface with a bead, and fracture of a steel plate becomes easy to take place. Thus, as for an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, fracture tends to take place only from the cold rolled sheet steel of a base material. As for an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet being inferior to press-forming nature, the above thing is the cause.

[0004] Generally as an approach of raising the press-forming nature of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, the method of falling the sliding drag force which joins the sliding surface between press metal mold is widely used from the former by applying a hyperviscous lubricating oil to the front face of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet. However, according to this approach, both the activity which applies a lubricating oil before press forming, and the activity which degreases a lubricating oil after press forming are needed. Therefore, there is a problem of worsening the environment of a press workplace when it comes to [ both ] cost quantity.

[0005] How to manufacture the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which lowered the sliding friction between metal mold-plating layers and was excellent in surface sliding nature to JP,1-319661,A by giving electroplating of Fe system alloy to the upper layer of an alloying hot-dip-zincing layer in order to solve such a problem (henceforth "the advanced technology 1") It is indicated.

[0006] Moreover, it is 5 - 500 mg/m<sup>2</sup> on a plating layer by heating and drying it, since JP,7-18400,A is contacted in the solution which contains a metal ion on a front face after heating using a high-frequency-induction-heating furnace and considering as zeta phase subject's alloying hot-dip-zincing layer. How to form a metal oxide layer (henceforth "the advanced technology 2") It is indicated.

[0007] furthermore, to JP,2-190483,A \*\* By performing electrolytic oxidation, acid dipping, or

spreading oxidation treatment to a galvanized steel sheet By generating the oxide film with which forming the oxide layer which consists of zinc or iron on the surface of a galvanized steel sheet, or \*\* plating layer front face heats, and makes a zinc oxide a subject a solid phase condition or after surface roughening is alloyed and carried out How to improve press-forming nature by forming the convention zinc-oxide film (it is hereafter called "the advanced technology 3".) It is indicated.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the advanced technology 1, while an electroplating facility is needed, since a large amount of amount of money is needed for maintenance and exchange of equipment of a conductor roll, an electrode, etc., a manufacturing cost will rise sharply.

[0009] Moreover, in order to make homogeneity generate the coat of that it is inapplicable to the plating process which has adopted C gas furnace as it in order to have to use \*\* high-frequency-induction-heating furnace for the advanced technology 2, and \*\* metallic oxide and to improve surface sliding nature, it will be necessary to fall an oxygen density and to carry out the seal of the whole high-frequency-induction-heating furnace with nitrogen gas etc., there is a problem that a facility grows large, and implementation is difficult.

[0010] Furthermore, in the advanced technology 3, an electrolytic oxidation facility of dedication is needed for performing electrolytic oxidation, and cost increases. Moreover, even if it processes acid dipping, acid spreading, etc., since the oxidation ability of aluminum which exists in a plating surface is high, aluminum oxidizes preferentially, and a zinc oxide does not generate. Furthermore, a heating facility is needed for generating an oxide film, and cost increases.

[0011] Thus, since a manufacturing cost was all remarkably raised depending on the conventional approach, an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, especially the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet for automobiles with which low cost-ization is demanded strongly were not able to be offered by low cost.

[0012] It is the purpose of this invention being offering the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in surface sliding nature, i.e., press-forming nature, by low cost, more specifically excelling in press-forming nature and plating adhesion here, and offering an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet suitable as a steel plate for automobiles.

[0013]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. is new knowledge (1) listed below, as a result of repeating research wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved. - (4) It obtained.

[0014] (1) aluminum which exists during a plating bath is usually 25 - 40% (especially in this specification, as long as there is no notice, "% of the weight" shall be meant"%) as aluminum-O to this plating surface by being an alloying processing process, condensing in the depth direction from the plating layer outermost layer on the plating surface which is the range of 500 \*\* extent, and oxidizing. It exists. By this aluminum-O, the surface sliding nature of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet gets worse. This reason is drawing 2 (a) which is a surface model Fig. at the time of the press of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet 1. And drawing 2 (b) So that it may be shown Although a perimeter and a degree of hardness will soften a difference and a phase ( $\eta + \zeta$ ) since an aluminum-O's existence part has the high melting point at the time of the press by the press metal mold 2 if aluminum-O exists locally, aluminum-O does not change but resistance concentrates it on the periphery of aluminum-O. Since the metal zinc section with the low melting point lifting-comes to be easy of press metal mold and printing relatively, it is presumed that it is because it exfoliates from a plating layer and is burned on metal mold.

[0015] (2) If it is whenever [ low alloy-ized ] and an alloying hot-dip-zincing layer is formed in order to maintain powdering-proof nature,  $\eta$  phase with a high sliding friction and  $\zeta$  phase remain on a plating surface, since coefficient of friction of the steel plate itself increases, the surface sliding nature of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet will get worse, and press-forming nature will fall. Therefore, in order to improve surface sliding nature, while reducing aluminum-O in a surface, it is

effective to reduce eta phase and zeta phase.

[0016] (3) In order to make the zinc-oxide layer stabilized on the plating surface of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet generate, it is effective to reduce aluminum-O in a surface, a zinc-oxide layer can be formed all over a plating steel plate by being immersed into an acid solution, after reducing aluminum-O, coefficient of friction of the steel plate itself can be fallen, and press-forming nature can be raised.

[0017] (4) What is necessary is just to use the grinding approach of the pole surface by a brush roll etc. for reduction of aluminum-O which exists in a plating surface as the immersion to an alkali solution and the dissolution approach, and the mechanical approach as a chemical approach. Moreover, the immersion to an acid solution, the immersion to an oxidizer addition solution, etc. are effective in removal of eta phase which can be set after that, and zeta phase, and formation of a zinc-oxide layer. In addition, since printing of the brush roll accompanying the increment in the amount of grinding etc., the increment in a sludge, etc. occur, the mechanical grinding by the brush roll of eta phase and zeta phase etc. is difficult to realize.

[0018] This invention is the above-mentioned knowledge (1). - (4) It is based, and while it is made and the amount of aluminum-O in a surface is less than 15%, existing eta phase and zeta phase are the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which was excellent in the total amount at the surface sliding nature characterized by having the Fe-Zn alloy-plating layer which is less than two 5 g/m.

[0019] Moreover, from another field, this invention is the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the surface sliding nature characterized by having a zinc-oxide layer in the upper layer of a Fe-Zn alloy-plating layer while having the Fe-Zn alloy-plating layer whose amount of aluminum-O in a surface is less than 15%. In the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet concerning these this inventions, a "surface" means the range of 500 \*\* in the depth direction from the plating layer outermost layer.

[0020] From another field, this invention moreover, the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which has the Fe-Zn alloy-plating layer whose Fe content the plating coating weight per one side is 20 - 90 g/m<sup>2</sup>, and is 7 - 12% pH is 9.0. The amount of aluminum-O in the surface of a Fe-Zn alloy-plating layer is made into less than 15% by making the alkali solution which it is above contact, or carrying out grinding of the Fe-Zn alloy-plating layer with a brush roll. Subsequently pH is 3.0. By making the acid solution which is the following contact, it is the manufacture approach of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the surface sliding nature characterized by making eta phase and zeta phase in a surface of a Fe-Zn alloy-plating layer into less than two 5 g/m in a total amount.

[0021] From another field, this invention furthermore, the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which has the Fe-Zn alloy-plating layer whose Fe content the plating coating weight per one side is 20 - 90 g/m<sup>2</sup>, and is 7 - 12% pH is 9.0. The amount of aluminum-O in the surface of a Fe-Zn alloy-plating layer is made into less than 15% by making the alkali solution which it is above contact, or carrying out grinding of the Fe-Zn alloy-plating layer with a brush roll. Subsequently pH is 3.0. By making the acid solution or oxidizer addition water solution which is the following contact, it is the manufacture approach of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet excellent in the surface sliding nature characterized by forming a zinc-oxide layer in the surface of a Fe-Zn alloy-plating layer.

[0022]

[Embodiment of the Invention] (The 1st operation gestalt) The operation gestalt of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which was excellent in the surface sliding nature concerning this invention hereafter, and its manufacture approach is explained to a detail, referring to an accompanying drawing.

[0023] drawing 1 (a) - drawing 1 (c) It is the explanatory view showing with time and typically the situation that the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention is manufactured by the manufacture approach of this operation gestalt. The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet 3 used with this operation gestalt is drawing 1 (a). It has the Fe-Zn alloy-plating layer 4 whose Fe content the plating coating weight per one side is 20 - 90 g/m<sup>2</sup>, and is 7 - 12% so that it may be shown.

[0024] Since the plating coating weight in the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet 3 of this



operation gestalt satisfies corrosion resistance, it is desirable that they are two or more 20 g/m per one side. On the other hand, if the plating coating weight per one side exceeds 90 g/m<sup>2</sup>, powdering nature, melting nature, etc. will deteriorate. Then, as for plating coating weight, it is desirable to limit with two or less two or more 20 g/m<sup>2</sup> 90 g/m per one side.

[0025] Moreover, whenever [ content / of the iron in the Fe-Zn alloy-plating layer 4 of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet 3 of this operation gestalt / , i.e., alloying, / 12% or less 7% or more of ] is desirable. It is because powdering of a plating layer will occur at the time of press-forming processing if the corrosion resistance after paint deteriorates that whenever [ alloying ] is less than 7% and 12% is exceeded on the other hand.

[0026] The Fe-Zn alloy-plating layer 4 of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet 3 of this operation gestalt is eta phase, zeta phase, and delta 1. It has the phase and gamma phase and 25 - 40% of aluminum-O exists in the surface.

[0027] At this operation gestalt, pH is this alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet 3 9.0 The above alkali solution is made to contact or it is a pole surface with a brush roll etc. 1.0g/m<sup>2</sup> By carrying out grinding below, it is drawing 1 (b). The amount of aluminum-O in the surface of the Fe-Zn alloy-plating layer 4 is made into less than 15% so that it may be shown.

[0028] It is not necessary to limit the alkali solution to be used to a specific kind. For example, an alkali-metal hydroxide water solution, a sodium phosphate, etc. can be illustrated. After performing contact to such an alkali solution, and machine grinding, printing to metal mold is not fully improvable in the amount of aluminum-O in a surface being 15% or more. So, in this invention, the amount of aluminum-O in the surface of the Fe-Zn alloy-plating layer 4 is limited with less than 15%.

[0029] And pH is 3.0. By contacting the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet 3 to the following acidic solutions, and etching eta phase and zeta phase in the Fe-Zn alloy-plating layer 4 into them, it is drawing 1 (c). Even if it is whenever [ low alloy-ized ] so that it may be shown, eta phase and zeta phase are reduced to less than two 5 g/m in a total amount.

[0030] It cannot control that a plating phase exfoliates that eta phase and zeta phase are two or more 5 g/m in a total amount in the shape of a flaking at the time of a press. So, by this invention, eta phase and zeta phase are limited to less than two 5 g/m in a total amount.

[0031] As an acid solution to be used, what is necessary is just a sulfuric acid, a nitric acid, and the acid that has the capacity to dissolve each of eta phases, such as an oxidizer addition water solution, and zeta phases in a hydrochloric-acid pan. Thus, according to this operation gestalt, while the plating coating weight per one side is 20 - 90 g/m<sup>2</sup>, Fe content is 7 - 12% and the amount of aluminum-O in a surface is less than 15%, the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet 3 which has the Fe-Zn alloy-plating layer whose eta phase and zeta phase in a surface are less than two 5 g/m in a total amount is offered.

[0032] Since aluminum-O in a plating surface which is the cause of a fall of surface sliding nature is reduced remarkably, resistance does not concentrate this alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet 3 on the periphery of aluminum-O, but since the metal zinc section lifting-comes to be hard of press metal mold and printing, surface sliding nature is improved notably.

[0033] (The 2nd operation gestalt) The alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet used with this operation gestalt has the Fe-Zn alloy-plating layer whose Fe content the plating coating weight per one side is 20 - 90 g/m<sup>2</sup>, and is 7 - 12%.

[0034] The reason for limitation of the plating coating weight in the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this operation gestalt is the same as the 1st operation gestalt. Then, explanation of this reason for limitation is omitted. Moreover, whenever [ content / of the iron in the Fe-Zn alloy-plating layer of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this operation gestalt / , i.e., alloying, / 12% or less 7% or more of ] is desirable. It is because powdering of a plating layer will occur at the time of press-forming processing if the corrosion resistance after paint deteriorates that whenever [ alloying ] is less than 7% and 12% is exceeded on the other hand.

[0035] The Fe-Zn alloy-plating layer of the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this operation gestalt is eta phase, zeta phase, and delta 1. It has the phase and gamma phase and 25 - 40% of aluminum-O exists in a surface.

[0036] At this operation gestalt, pH is this alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet 9.0 The above alkali solution is made to contact or it is a pole surface with a brush roll etc. 1.0 g/m<sup>2</sup> By carrying out grinding below, the amount of aluminum-O in the surface of a Fe-Zn alloy-plating layer is made into less than 15%. It is not necessary to limit the alkali solution to be used to a specific kind. For example, an alkali-metal hydroxide water solution, a sodium phosphate, etc. can be illustrated.

[0037] And pH is 3.0. The surface of a Fe-Zn alloy-plating layer is made to generate a zinc-oxide layer by contacting an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet in the following acidic solutions or oxidizer addition water solutions. As an acid solution to be used, what is necessary is just acids, such as an oxidizer addition water solution, at a sulfuric acid, a nitric acid, and a hydrochloric-acid pan.

[0038] Thus, according to this operation gestalt, while the plating coating weight per one side is 20 - 90 g/m<sup>2</sup>, Fe content is 7 - 12% and the amount of aluminum-O in a surface is less than 15%, the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet with which the zinc-oxide layer was formed in the surface upper part is offered. In this alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, since a zinc-oxide layer is stabilized and formed in the surface of a plating layer, surface sliding nature is improved notably.

[0039]

[Example] (The 1st example) Next, the example of this invention is explained to a detail. Cold rolled sheet steel whose board thickness is 0.8 mm (C:0.001 %, Mn:0.15%, Si:0.005 %, P:0.010 %, S:0.006 %, aluminum:0.035 %, Ti:0.035 % and Remainder Fe, and unescapable impurity) It considered as the plating base material, and the plating coating weight per one side formed the alloying hot-dip-zincing layer which is 60 g/m<sup>2</sup> using the gas burner heating furnace, and made it the sample. In addition, plating conditions are plating bath aluminum presentation value:0.130 %, plating bath temperature:460 \*\*, plating bath steel plate invasion temperature:470 \*\*, and alloying temperature:500 \*\*, and they adjusted alloying time amount so that it might become predetermined Fe content.

[0040] About these samples, after performing alkali treatment on the processing conditions shown in Table 1, rinsing and desiccation were performed, subsequently acid treatment was performed, and rinsing and desiccation were performed. In addition, the amount of aluminum-O in the plating layer outermost layer is XPS at the Measuring condition of Table 2. It measured and eta phase and zeta \*\*\*\* were calculated from electrolysis time amount by electrolysis with constant current.

[0041]

[Table 1]

No.	皮膜中 Fe%	pH=11 NaOH 水溶液 pH=2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液	浸漬 浸漬	表層の Al-O量 (wt%)	$\eta + \zeta$ 量 (g/m <sup>2</sup> )	摩擦 係数	密着 性
1	7	無し*		12	8.6*	0.158	◎
2	7	有り		4	4.5	0.132	◎
3	10	無し*		10	7.1*	0.151	○
4	10	有り		3	3.2	0.131	○
5	12	無し*		9	6.6*	0.143	×
6	12	有り		3	2.8	0.128	○

(注) \* は本発明の範囲外であることを示す。

[0042]

[Table 2]

X線源	Mg-K $\alpha$ 8kV-30mA
Ar高速イオンエッチング	50kV-0.6mA (スパッタ速度=12~13A/秒)
評価方法	$\Sigma$ (各スパッタ時の元素存在量) / 測定回数

[0043] These samples are stopped in the Taira-Taira bead and it is common treated oil at \*\* =8N/mm<sup>2</sup>.

(Sugimura Chemistry, trade name:303P) It examined by having used and drawn out and asked for coefficient of friction from the following formula.

Coefficient of friction = the powdering nature by cupping processing estimated plating adhesion to length pilferage pile N / 2P pan. Processing conditions are collectively shown in Table 3.

[0044]

[Table 3]

ブランク径	直径 80mm
ポンチ径	直径 40mm
しわ押さえ圧	1 トン
絞り高さ	20 mm
潤滑電流	一般防錆油

[0045] the valuation basis of powdering nature fabricated by performing cupping processing -- since it \*\*\*\*\*s and a tape is stuck on the side attachment wall of the section -- exfoliating -- the amount of exfoliations -- a weight method -- measuring -- this time -- the amount of exfoliations -- 20mg/piece per one sample -- desired value -- carrying out -- O mark -- being shown -- 10mg/piece or less -- an excellent value -- carrying out -- O mark -- being shown -- 20 moremg/piece -- exceeding -- x mark showed.

[0046] A result is collectively shown in Table 1. By not being based on the amount of Fe(s) in a coat, but performing alkali immersion and acid dipping from Table 1, shows that coefficient of friction falls and press-forming nature improves.

[0047] (The 2nd example) Using the same cold rolled sheet steel as the cold rolled sheet steel used in the 1st example as a plating base material, with the common use means, hot-dip-zincing processing and alloying heat treatment were performed, and the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet to which Fe content of a plating layer was changed in 7 - 12% of range was manufactured.

[0048] About these samples, after performing alkali treatment on the processing conditions shown in Table 4, rinsing and desiccation were performed, subsequently acid treatment was performed, and rinsing and desiccation were performed. About these samples, the amount of aluminum-O in the plating layer outermost layer, coefficient of friction, and plating adhesion were searched for like the 1st example. A result is collectively shown in Table 4.

[0049]

[Table 4]

No.	皮膜中 Fe%	pH=11 NaOH水溶液 浸漬	pH=2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液 浸漬	表層の Al-O (wt%)	摩擦係数	密着性
1	7	無し*	無し*	13*	0.158	◎
2	7	有り	有り	4	0.131	◎
3	10	無し*	無し*	11*	0.150	○
4	10	有り	有り	3	0.130	○
5	12	無し*	無し*	11	0.147	×
6	12	有り	有り	2	0.128	○

(注) \* は本発明の範囲外であることを示す。

[0050] By not being based on the amount of Fe(s) in a coat, but performing alkali immersion and acid dipping from Table 4, shows that coefficient of friction falls and press-forming nature improves.

[0051] (The 3rd example) Using the same cold rolled sheet steel as the cold rolled sheet steel used in the 1st example and the 2nd example as a plating base material, as shown in Table 5 the plating coating weight per one side -- 45 - 100 g/m2 it is -- Fe content the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel

sheet which has the Fe-Zn alloy-plating layer which is 6 - 13% Alkali treatment A (NaOH-5% water-solution (pH=12), immersion during 60 degree-Cx 5 seconds), Alkali treatment B (NaOH-0.1 % water-solution (pH=8.5)) The immersion during 60 degree-Cx 5 seconds, and grinding C (the diameter of a roll: 300mm, the nylon brush containing a brush quality-of-the-material:abrasive grain, number of rotations:700rpm) By carrying out grinding of the Fe-Zn alloy-plating layer in either The amount of aluminum-O in the surface of a Fe-Zn alloy-plating layer is made into 12 - 31%. Subsequently Acid treatment A (a HCl-5% water solution (pH=1.5), immersion during 60 degree-Cx 5 seconds) Or acid treatment B (HCl-0.2 % water-solution (pH=3.5), immersion during 60 degree-Cx 5 seconds) By carrying out eta phase and zeta \*\*\*\* in a surface of a Fe-Zn alloy-plating layer were adjusted, and sample No.1- sample No.8 were obtained.

[0052] About these sample No.1- sample No.8, powdering nature, coefficient of friction, and press workability were evaluated like the 1st example and the 2nd example. A test result is collectively shown in Table 5 with a test condition.

[0053]

[Table 5]

試料	片面付着量 g/m <sup>2</sup>	合金化度 Fe%	7%加 処理	酸 処理	Al-O量 wt%	$\eta + \zeta$ 量 g/m <sup>2</sup>	めり 性	摩擦 係数 $\mu$	評 価	備 考
1	100*	6*	A	A	13	10*	80*	0.168	×	めり性×、 $\eta + \zeta$ 残存大
2	60	13*	A	A	12	4	30*	0.121	×	めり性×
3	60	9	A	A	12	4	10	0.122	○	本発明例
4	60	9	B*	A	19*	4	10	0.148	×	プレス性×
5	50	8	A	B*	13	7*	8	0.150	×	プレス性×
6	50	8	C	A	14	4	8	0.125	○	本発明例
7	50	8	無*	A	31*	4	8	0.144	×	プレス性×
8	45	9	A	無*	12	8*	7	0.143	×	プレス性×

(注) \* は本発明の範囲外であることを示す。

[0054] In Table 5, in order that sample No.3 and sample No.6 may satisfy all the conditions of this invention, both press workability and powdering nature are excellent. For this reason, it turns out that the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet suitable as a panel for automobile car bodies was obtained.

[0055] Since whenever [ plating coating weight and alloying ] separated from the range of this invention, as for 1 sample No.1 both, powdering nature deteriorated. Since whenever [ alloying ] separated from the range of this invention, as for sample No.2, powdering nature deteriorated.

[0056] It became inadequate, since it separates from the range of this invention decreasing [ of aluminum-O in a surface ] pH of alkali treatment liquid, and, as for sample No.4, press nature deteriorated. Since pH of acid treatment separated from the range of this invention, as for sample No.5, press nature deteriorated. Since sample No.7 were not performing alkali treatment, press nature deteriorated. Furthermore, since sample No.8 were not performing acid treatment, press nature deteriorated.

[0057]

[Effect of the Invention] As explained to the detail above, both powdering nature practical as for example, an object for automobile car-body panels became possible [ offering cheaply the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet which has good press-forming nature in the range which does not pose a problem ] by this invention.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] drawing 1 (a) - drawing 1 (c) It is the explanatory view showing with time and typically the situation that the alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet of this invention is manufactured by the manufacture approach of the 1st operation gestalt.

[Drawing 2] Drawing 2 (a) And drawing 2 (b) It is a surface model Fig. at the time of the press of an alloying hot-dip zinc-coated carbon steel sheet.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302812

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 2 3 C 2/06  
2/02  
2/28

識別記号

F I  
C 2 3 C 2/06  
2/02  
2/28

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-110999

(22) 出願日 平成10年(1998)4月21日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 岩瀬 二郎

茨城県鹿嶋市大字光3番地 住友金属工業  
株式会社鹿島製鉄所内

(72) 発明者 黒田 亨

茨城県鹿嶋市大字光3番地 住友金属工業  
株式会社鹿島製鉄所内

(72) 発明者 川西 義博

茨城県鹿嶋市大字光3番地 住友金属工業  
株式会社鹿島製鉄所内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

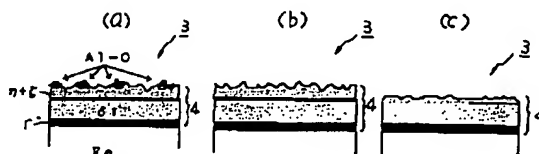
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の方法によっては、自動車用として要求されるプレス加工性およびパウダリング性を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、低コストで提供することはできなかった。

【解決手段】 片面当たりのめっき付着量が20~90g/m<sup>2</sup>、Fe含有量が7~12%であるFe-Zn合金めっき層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、pHが9.0以上であるアルカリ溶液に接触させることにより、Fe-Zn合金めっき層の表層におけるAl-O量を15%未満とし、次いで、pHが3.0以下である酸溶液に接触させることにより、Fe-Zn合金めっき層の表層における $\gamma$ 相および $\delta$ 相を総量で5g/m<sup>2</sup>未満とすることにより、表層におけるAl-O量が15%未満であるとともに、存在する $\gamma$ 相および $\delta$ 相が総量で5g/m<sup>2</sup>未満であるFe-Zn合金めっき層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板が提供される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表層におけるAl-O量が15重量%未満であるとともに、存在する $\gamma$ 相および $\delta$ 相が総量で5g/m<sup>2</sup>未満であるFe-Zn合金めっき層を有することを特徴とする表面摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】 表層におけるAl-O量が15重量%未満であるFe-Zn合金めっき層を有するとともに、当該Fe-Zn合金めっき層の上層に酸化亜鉛層を有することを特徴とする表面摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項3】 片面当たりのめっき付着量が20~90g/m<sup>2</sup>であってFe含有量が7~12重量%であるFe-Zn合金めっき層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、pHが9.0以上であるアルカリ溶液に接触させるか、またはブラシロールにより前記Fe-Zn合金めっき層を研削することにより、前記Fe-Zn合金めっき層の表層におけるAl-O量を15重量%未満とし、次いで、pHが3.0以下である酸溶液に接触させることにより、前記Fe-Zn合金めっき層の表層における $\gamma$ 相および $\delta$ 相が総量で5g/m<sup>2</sup>未満であることを特徴とする表面摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項4】 片面当たりのめっき付着量が20~90g/m<sup>2</sup>であってFe含有量が7~12重量%であるFe-Zn合金めっき層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、pHが9.0以上であるアルカリ溶液に接触させるか、またはブラシロールにより前記Fe-Zn合金めっき層を研削することにより、前記Fe-Zn合金めっき層の表層におけるAl-O量を15重量%未満とし、次いで、pHが3.0以下である酸溶液または酸化剤添加水溶液に接触させることにより、前記Fe-Zn合金めっき層の表層に酸化亜鉛層を形成することを特徴とする表面摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、多くの優れた特性を有しているため各種の防錆鋼板として広く使用されている。この合金化溶融亜鉛めっき鋼板を自動車車体用の防錆鋼板として使用するためには、耐食性および塗装適合性に優れるとともに、自動車車体の製造工程において要求されるプレス成形性も優れることが必要である。

【0003】しかし、従来の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、冷延鋼板と比較すると、プレス成形性に関して以下の問題を有している。すなわち、冷延鋼板を母材とした合金化溶融亜鉛めっき鋼板をプレス成形する際に、母材の表面に形成されたFe-Zn合金めっき層とプレス金型との間に形成される摺動面に加わる摺動抵抗力は、母材で

ある冷延鋼板とプレス金型との間における摺動抵抗力よりも高い。したがって、合金化溶融亜鉛めっき鋼板においては、ビードとの摺動面のように摺動の激しい部分で鋼板が流入し難くなり、鋼板の破断が起こり易くなる。このように、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、母材の冷延鋼板のみよりも破断が起こり易い。合金化溶融亜鉛めっき鋼板がプレス成形性に劣るのは、以上のことが原因となっている。

【0004】合金化溶融亜鉛めっき鋼板のプレス成形性を向上させる方法として、従来から、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表面に高粘度の潤滑油を塗布することにより、プレス金型との間の摺動面に加わる摺動抵抗力を低下する方法が、広く一般的に用いられている。しかしながら、この方法によると、プレス成形前に潤滑油を塗布する作業、および、プレス成形後に潤滑油を脱脂する作業がともに必要となる。そのため、コスト高となるとともにプレス作業場の環境を悪化させるという問題がある。

【0005】このような問題を解決するために、特開平1-319661号公報には、合金化溶融亜鉛めっき層の上層にFe系合金の電気めっきを施すことにより、金型-めっき層間の摺動抵抗を下げ、表面摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法（以下、「先行技術1」という。）が開示されている。

【0006】また、特開平7-18400号公報には、高周波誘導加熱炉を用いて加熱して $\delta$ 相主体の合金化溶融亜鉛めっき層とした後に表面に金属イオンを含む溶液と接触させてから加熱および乾燥させることにより、めっき層の上に5~500 mg/m<sup>2</sup>の金属酸化物層を形成する方法（以下、「先行技術2」という。）が開示されている。

【0007】さらに、特開平2-190483号公報には、①亜鉛めっき鋼板に電解酸化、酸浸漬または塗布酸化処理等を行うことにより、亜鉛めっき鋼板の表面に、亜鉛または鉄等からなる酸化物層を形成すること、または②めっき層表面が、固相状態または合金化して粗面化された後、加熱して酸化亜鉛を主体とする酸化膜を生成することにより、規定酸化亜鉛膜を形成することにより、プレス成形性を向上する方法（以下、「先行技術3」という。）が開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、先行技術1では、電気めっき設備が必要になるとともに、コンダクターロールや電極等の付帯設備の維持や交換に多額の金額を必要とするために製造コストが大幅に上昇してしまう。

【0009】また、先行技術2には、①高周波誘導加熱炉を使用しなければならないためにCガス炉を採用しているめっき工程には適用できないこと、および②金属酸化物の皮膜を均一に生成させて表面摺動性を改善するためには、酸素濃度を低下する必要がある、高周波誘導加



熱炉全体を例えば窒素ガス等によりシールする必要が生じ、設備が巨大化してしまうことという問題があり、実現は難しい。

【0010】さらに、先行技術3では、電解酸化を行うには専用の電解酸化設備が必要となり、コストが高くなる。また、酸浸漬や酸塗布等の処理を行っても、めっき表層に存在するAlの酸化能が高いためにAlが優先的に酸化され、酸化亜鉛が生成しない。さらに、酸化膜を生成するには加熱設備が必要になり、コストが高くなる。

【0011】このように、従来の方法によっては、いずれも製造コストを著しく上昇させるため、合金化溶融亜鉛めっき鋼板、特に低コスト化が強く要請されている自動車用の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、低コストで提供することはできなかった。

【0012】ここに、本発明の目的は、表面摺動性、すなわちプレス成形性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を低コストで提供することであり、より具体的には、プレス成形性およびめっき密着性に優れ、自動車用鋼板として好適な合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、以下に列記する新規な知見(1)～(4)を得た。

【0014】(1)めっき浴中に存在するAlは合金化処理過程で、めっき層最表層から深さ方向へ500 Å程度の範囲であるめっき表層に濃化して酸化されることにより、このめっき表層にAl-Oとして通常25～40%（本明細書においては、特にことわりがない限り「%」は「重量%」を意味するものとする。）存在する。このAl-Oにより、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表面摺動性が悪化する。この理由は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板1のプレス時の表面モデル図である図2(a)および図2(b)に示すように、局部的にAl-Oが存在すると、プレス金型2によるプレス時にAl-Oの存在部分は融点が高いことから周囲と硬度が異なり、(η+δ)相は軟化するがAl-Oは変化せず、Al-Oの周辺部に抵抗が集中して、相対的に融点が高い金属亜鉛部がプレス金型と焼き付きを起こし易くなるためにめっき層から剥離して金型に焼き付くためであると推定される。

【0015】(2)耐パウダリング性を維持するために低合金化度で合金化溶融亜鉛めっき層を形成すると、摺動抵抗が高いη相およびδ相がめっき表層に残存し、鋼板自体の摩擦係数が増大するために合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表面摺動性が悪化して、プレス成形性が低下する。そのため、表面摺動性を改善するには、表層におけるAl-Oを低減するとともに、η相およびδ相を低減することが有効である。

【0016】(3)合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき表層に安定した酸化亜鉛層を生成させるためには、表層に

おけるAl-Oを低減することが有効であり、Al-Oを低減した後に酸溶液中に浸漬することによって、めっき鋼板全面に酸化亜鉛層を形成し、鋼板自体の摩擦係数を低下してプレス成形性を向上させることができる。

【0017】(4)めっき表層に存在するAl-Oの低減には、化学的な方法としてアルカリ溶液への浸漬および溶解方法や、機械的方法としてブラシロール等による極表層の研削方法を用いればよい。また、その後におけるη相およびδ相の除去や、酸化亜鉛層の形成には、酸溶液への浸漬や酸化剤添加溶液への浸漬等が有効である。なお、η相およびδ相のブラシロール等による機械的研削は、研削量の増加に伴うブラシロール等の焼き付きやスラッジの増加等が発生するため、実現することが困難である。

【0018】本発明は、上記の知見(1)～(4)に基づいてなされたものであり、表層におけるAl-O量が15%未満であるとともに、存在するη相およびδ相が総量で5 g/m<sup>2</sup>未満であるFe-Zn合金めっき層を有することを特徴とする表面摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0019】また、別の面からは、本発明は、表層におけるAl-O量が15%未満であるFe-Zn合金めっき層を有するとともに、Fe-Zn合金めっき層の上層に酸化亜鉛層を有することを特徴とする表面摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。これらの本発明にかかる合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、「表層」とは、めっき層最表層から深さ方向へ500 Åの範囲を意味する。

【0020】また、別の面からは、本発明は、片面当たりのめっき付着量が20～90 g/m<sup>2</sup>であってFe含有量が7～12%であるFe-Zn合金めっき層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、pHが9.0以上であるアルカリ溶液に接触させるか、またはブラシロールによりFe-Zn合金めっき層を研削することにより、Fe-Zn合金めっき層の表層におけるAl-O量を15%未満とし、次いで、pHが3.0以下である酸溶液に接触させることにより、Fe-Zn合金めっき層の表層におけるη相およびδ相を総量で5 g/m<sup>2</sup>未満とすることを特徴とする表面摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法である。

【0021】さらに、別の面からは、本発明は、片面当たりのめっき付着量が20～90 g/m<sup>2</sup>であってFe含有量が7～12%であるFe-Zn合金めっき層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、pHが9.0以上であるアルカリ溶液に接触させるか、またはブラシロールによりFe-Zn合金めっき層を研削することにより、Fe-Zn合金めっき層の表層におけるAl-O量を15%未満とし、次いで、pHが3.0以下である酸溶液または酸化剤添加水溶液に接触させることにより、Fe-Zn合金めっき層の表層に酸化亜鉛層を形成することを特徴とする表面摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法である。

【0022】

【発明の実施の形態】(第1実施形態)以下、本発明にかかる表面摺動性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法の実施形態を、添付図面を参照しながら詳細に説明する。

【0023】図1(a)～図1(c)は、本実施形態の製造方法により本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板が製造される状況を、経時的かつ模式的に示す説明図である。本実施形態で用いる合金化溶融亜鉛めっき鋼板3は、図1(a)に示すように、片面当たりのめっき付着量が20～90g/m<sup>2</sup>であってFe含有量が7～12%であるFe-Zn合金め

っき層4を有する。  
【0024】本実施形態の合金化溶融亜鉛めっき鋼板3におけるめっき付着量は、耐食性を満足させるために片面当たり20g/m<sup>2</sup>以上であることが好ましい。一方、片面当たりのめっき付着量が90g/m<sup>2</sup>を越えると、パウダリング性や溶融性等が劣化する。そこで、めっき付着量は、片面当たり20g/m<sup>2</sup>以上90g/m<sup>2</sup>以下と限定することが好ましい。

【0025】また、本実施形態の合金化溶融亜鉛めっき鋼板3のFe-Zn合金めっき層4中の鉄の含有量、すなわち合金化度は、7%以上12%以下が好ましい。合金化度が7%未満であると塗装後耐食性が劣化し、一方12%を越えるとプレス成形加工時にめっき層のパウダリングが発生するからである。

【0026】本実施形態の合金化溶融亜鉛めっき鋼板3のFe-Zn合金めっき層4は、 $\eta$ 相と $\delta$ 相と $\delta_1$ 相と $\Gamma$ 相とを有しており、表層には、25～40%のAl-Oが存在している。

【0027】本実施形態では、この合金化溶融亜鉛めっき鋼板3を、pHが9.0以上のアルカリ溶液に接触させるか、またはブラシロール等で極表層を1.0g/m<sup>2</sup>以下研削することにより、図1(b)に示すように、Fe-Zn合金め

っき層4の表層におけるAl-O量を15%未満とする。  
【0028】用いるアルカリ溶液は、特定種に限定する必要はない。例えば、アルカリ金属水酸化物水溶液やリン酸ソーダ等を例示することができる。このようなアルカリ溶液への接触や機械研削を行った後において、表層におけるAl-O量が15%以上であると金型への焼き付きを十分に改善することができない。そこで、本発明では、Fe-Zn合金めっき層4の表層におけるAl-O量を15%未満と限定する。

【0029】そして、pHが3.0以下の酸性溶液に合金化溶融亜鉛めっき鋼板3を接触させてFe-Zn合金めっき層4中の $\eta$ 相および $\delta$ 相をエッチングすることにより、図1(c)に示すように、低合金化度であっても $\eta$ 相および $\delta$ 相を総量で5g/m<sup>2</sup>未満に低減する。

【0030】 $\eta$ 相および $\delta$ 相が総量で5g/m<sup>2</sup>以上であると、プレス時にめっき相がフレーキング状に剥離することを抑制できない。そこで、本発明では、 $\eta$ 相および $\delta$ 相を総量で5g/m<sup>2</sup>未満に限定する。

【0031】用いる酸溶液としては、硫酸、硝酸、塩酸さらには酸化剤添加水溶液等の、 $\eta$ 相および $\delta$ 相をいずれも溶解する能力を有する酸であればよい。このようにして、本実施形態により、片面当たりのめっき付着量が20～90g/m<sup>2</sup>であってFe含有量が7～12%であり、表層におけるAl-O量が15%未満であるとともに、表層における $\eta$ 相および $\delta$ 相が総量で5g/m<sup>2</sup>未満であるFe-Zn合金めっき層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板3が提供される。

【0032】この合金化溶融亜鉛めっき鋼板3は、表面摺動性の低下原因である、めっき表層におけるAl-Oが著しく低減されているため、Al-Oの周辺部に抵抗が集中せず、金属亜鉛部がプレス金型と焼き付きを起こし難くなるために表面摺動性が顕著に改善される。

【0033】(第2実施形態)本実施形態で用いる合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、片面当たりのめっき付着量が20～90g/m<sup>2</sup>であってFe含有量が7～12%であるFe-Zn合金めっき層を有する。

【0034】本実施形態の合金化溶融亜鉛めっき鋼板におけるめっき付着量の限定理由は、第1実施形態と同じである。そこで、この限定理由の説明は省略する。また、本実施形態の合金化溶融亜鉛めっき鋼板のFe-Zn合金めっき層中の鉄の含有量、すなわち合金化度は、7%以上12%以下が好ましい。合金化度が7%未満であると塗装後耐食性が劣化し、一方12%を越えるとプレス成形加工時にめっき層のパウダリングが発生するからである。

【0035】本実施形態の合金化溶融亜鉛めっき鋼板のFe-Zn合金めっき層は、 $\eta$ 相と $\delta$ 相と $\delta_1$ 相と $\Gamma$ 相とを有しており、表層には、25～40%のAl-Oが存在する。

【0036】本実施形態では、この合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、pHが9.0以上のアルカリ溶液に接触させるか、またはブラシロール等で極表層を1.0g/m<sup>2</sup>以下研削することにより、Fe-Zn合金めっき層の表層におけるAl-O量を15%未満とする。用いるアルカリ溶液は、特定種に限定する必要はない。例えば、アルカリ金属水酸化物水溶液やリン酸ソーダ等を例示することができる。

【0037】そして、pHが3.0以下の酸性溶液または酸化剤添加水溶液に合金化溶融亜鉛めっき鋼板を接触させることにより、Fe-Zn合金めっき層の表層に酸化亜鉛層を生成させる。用いる酸溶液としては、硫酸、硝酸、塩酸さらには酸化剤添加水溶液等の酸であればよい。

【0038】このようにして、本実施形態により、片面当たりのめっき付着量が20～90g/m<sup>2</sup>であってFe含有量が7～12%であり、表層におけるAl-O量が15%未満であるとともに、表層の上部に酸化亜鉛層が形成された合金化溶融亜鉛めっき鋼板が提供される。この合金化溶融亜鉛めっき鋼板では、めっき層の表層に酸化亜鉛層が安定して形成されるため、表面摺動性が顕著に改善される。

【0039】

【実施例】(第1実施例)次に、本発明の実施例を詳細に説明する。板厚が0.8 mmである冷延鋼板(C:0.001 %、Mn:0.15%、Si:0.005 %、P:0.010 %、S:0.006 %、Al:0.035 %、Ti:0.035 %、残部Feおよび不可避免的不純物)をめっき母材として、片面当たりのめっき付着量が60g/m<sup>2</sup>である合金化溶融亜鉛めっき層を、ガスバーナ加熱炉を用いて形成して、試料とした。なお、めっき条件は、めっき浴Al組成値:0.130 %、めっき浴温度:460 °C、めっき浴鋼板侵入温度:470 °C、合金化温度:500 °Cであって、所定のFe含有量となるように合\*

\* 金化時間を調整した。

【0040】これらの試料について、表1に示す処理条件でアルカリ処理を行った後に水洗および乾燥を行い、次いで酸処理を行って水洗および乾燥を行った。なお、めっき層最表層におけるAl-O量は、表2の測定条件でXPSによって測定し、 $\eta$ 相および $\delta$ 相量は定電流電解により、電解時間から求めた。

【0041】

【表1】

No.	皮膜中Fe%	pH=11 NaOH水溶液 pH=2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液	浸漬 浸漬	表層のAl-O量 (wt%)	$\eta$ と $\delta$ 量(g/m <sup>2</sup> )	摩擦 係数	めっき 密着性
1	7	無し*		12	8.6*	0.158	◎
2	7	有り		4	4.5	0.132	◎
3	10	無し*		10	7.1*	0.151	○
4	10	有り		3	3.2	0.131	○
5	12	無し*		9	6.6*	0.143	×
6	12	有り		3	2.8	0.128	○

(注)\* は本発明の範囲外であることを示す。

【0042】

※ ※【表2】

X線源	Mg-K $\alpha$ 8kV-30mA
Ar高速イオンエッチング	50kV-0.6mA (スパッタ速度=12~13A/秒)
評価方法	$\Sigma$ (各スパッタ時の元素存在量) / 測定回数

【0043】これらの試料を平-平ビードにて、抑え圧=8N/mm<sup>2</sup>で一般洗浄油(杉村化学(株)、商品名:303P)を用いて引き抜き試験を行い、下記式から摩擦係数を求めた。

摩擦係数=引き抜き荷重N/2P

さらに、めっき密着性を円筒絞り加工によるパウダリング性により評価した。加工条件は、表3にまとめて示す。

【0044】

【表3】

ブランク径	直径 80mm
ポンチ径	直径 40mm
しわ押さえ圧	1 トン
絞り高さ	20 mm
潤滑電流	一般防錆油

【0045】パウダリング性の評価基準は、円筒絞り加工を行って成形した張り出し部の側壁にテープを貼り付けてから剥離し、剥離量を重量法により測定し、この際に、剥離量が1サンプル当たり20mg/個を目値として★

★○印で示し、10mg/個以下を優秀値として◎印で示し、さらに20mg/個超えは×印で示した。

30 【0046】結果を表1にまとめて示す。表1から、皮膜中Fe量によらず、アルカリ浸漬および酸浸漬を行うことにより、摩擦係数が低下し、プレス成形性が向上することがわかる。

【0047】(第2実施例)第1実施例で用いた冷延鋼板と同一の冷延鋼板をめっき母材として用い、慣用手段によって、溶融亜鉛めっき処理および合金化熱処理を行い、めっき層のFe含有量を7~12%の範囲で変化させた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。

40 【0048】これらの試料について、表4に示す処理条件でアルカリ処理を行った後に水洗および乾燥を行い、次いで酸処理を行い水洗および乾燥を行った。これらの試料について、第1実施例と同様に、めっき層最表層におけるAl-O量、摩擦係数およびめっき密着性を求めた。結果を表4にまとめて示す。

【0049】

【表4】

No.	皮膜中 Fe%	pH=11 NaOH水溶液 浸漬	pH=2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 水溶液 浸漬	表層の Al-O (wt%)	摩擦 係数	めっき 密着 性
1	7	無し*	無し*	13*	0.158	◎
2	7	有り	有り	4	0.131	◎
3	10	無し*	無し*	11*	0.150	○
4	10	有り	有り	3	0.130	○
5	12	無し*	無し*	11	0.147	×
6	12	有り	有り	2	0.128	○

(注) \* は本発明の範囲外であることを示す。

【0050】表4から、皮膜中Fe量によらず、アルカリ浸漬および酸浸漬を行うことにより、摩擦係数が低下し、プレス成形性が向上することがわかる。

【0051】(第3実施例)第1実施例および第2実施例で用いた冷延鋼板と同一の冷延鋼板をめっき母材として用い、表5に示すように、片面当たりのめっき付着量が45~100g/m<sup>2</sup>であってFe含有量が6~13%であるFe-Zn合金めっき層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、アルカリ処理A (NaOH-5%水溶液 (pH=12)、60℃×5秒間浸漬)、アルカリ処理B (NaOH-0.1%水溶液 (pH=8.5)、60℃×5秒間浸漬)、研削C (ロール径: 300mm、ブラシ材質: 砥粒入りナイロンブラシ、回転数: 700rpm) のいずれかにてFe-Zn合金めっき層を研削すること\*

\*とにより、Fe-Zn合金めっき層の表層におけるAl-O量を12~31%とし、次いで、酸処理A (HCl-5%水溶液 (pH=1.5)、60℃×5秒間浸漬) または酸処理B (HCl-0.2%水溶液 (pH=3.5)、60℃×5秒間浸漬) を行うことにより、Fe-Zn合金めっき層の表層における $\eta$ 相および $\zeta$ 相量を調整して、試料No.1~試料No.8を得た。

【0052】これらの試料No.1~試料No.8について、第1実施例および第2実施例と同様に、パウダリング性、摩擦係数およびプレス加工性を評価した。試験結果を、試験条件とともに表5にまとめて示す。

【0053】

【表5】

試料	片面付着量 g/m <sup>2</sup>	合金化度 Fe%	7%処理	酸処理	Al-O量 wt%	$\eta$ と $\zeta$ 量 g/m <sup>2</sup>	パウダリング 性	摩擦 係数 $\mu$	評価	備考
1	100*	6*	A	A	13	10*	80*	0.168	×	パウダリング性×、 $\eta$ と $\zeta$ 残存大
2	60	13*	A	A	12	4	30*	0.121	×	パウダリング性×
3	60	9	A	A	12	4	10	0.122	○	本発明例
4	60	9	B*	A	19*	4	10	0.148	×	プレス性×
5	50	8	A	B*	13	7*	8	0.150	×	プレス性×
6	50	8	C	A	14	4	8	0.125	○	本発明例
7	50	8	無し*	A	31*	4	8	0.144	×	プレス性×
8	45	9	A	無し*	12	8*	7	0.143	×	プレス性×

(注) \* は本発明の範囲外であることを示す。

【0054】表5において、試料No.3および試料No.6は、本発明の条件を全て満足するため、プレス加工性およびパウダリング性がともに優れる。このため、自動車車体用パネルとして好適な合金化溶融亜鉛めっき鋼板が得られたことがわかる。

【0055】1試料No.1は、めっき付着量および合金化度がともに本発明の範囲を外れるため、パウダリング性が劣化した。試料No.2は、合金化度が本発明の範囲を外れるため、パウダリング性が劣化した。

【0056】試料No.4は、アルカリ処理液のpHが本発明の範囲を外れるため、表層におけるAl-Oの低減が不十分※50

※40分となり、プレス性が劣化した。試料No.5は、酸処理のpHが本発明の範囲を外れるため、プレス性が劣化した。試料No.7は、アルカリ処理を行っていないため、プレス性が劣化した。さらに、試料No.8は、酸処理を行っていないため、プレス性が劣化した。

【0057】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明により、例えば自動車車体パネル用として実用上のパウダリング性がともに問題とならない範囲で、良好なプレス成形性を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、安価に提供することが可能となった。

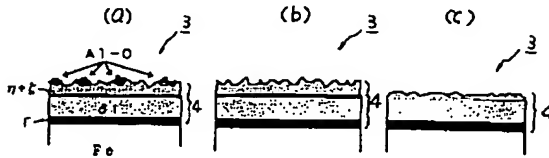
【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)～図1(c)は、第1実施形態の製造方法により本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板が製造され

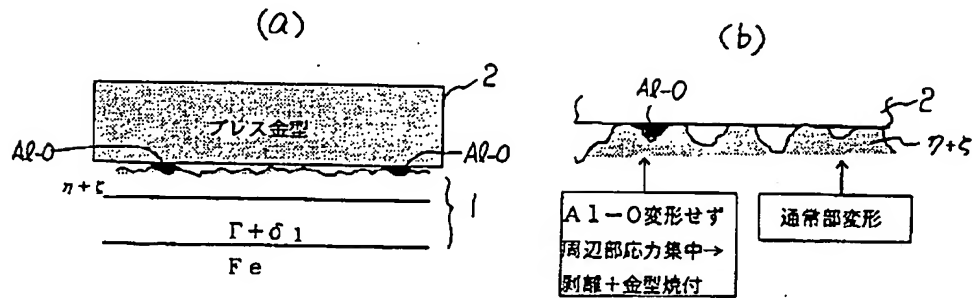
る状況を、経時的かつ模式的に示す説明図である。

【図2】図2(a)および図2(b)は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のプレス時の表面モデル図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 永木 幹彦  
茨城県鹿嶋市大字光3番地 住友金属工業  
株式会社鹿島製鉄所内  
(72)発明者 平川 義三  
茨城県鹿嶋市大字光3番地 住友金属工業  
株式会社鹿島製鉄所内

(72)発明者 中村 俊彦  
茨城県鹿嶋市大字光3番地 住友金属工業  
株式会社鹿島製鉄所内  
(72)発明者 西尾 康一  
茨城県鹿嶋市大字光3番地 住友金属工業  
株式会社鹿島製鉄所内